

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

Exhibit 6

<input checked="" type="checkbox"/> Select All				Format
<input checked="" type="checkbox"/> Clear Selections	Print/Save Selected	Send Results	Display Selected	Free

1. ☐ 3/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002042892

WPI Acc No: 1978-55944A/197831

Hair dyeing treatment - using aq. soln. of aromatic amine,
(in)organic acid and metal salt(s) e.g. of cobalt and iron

Patent Assignee: YOSHIDA T (YOSH-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 53072836	A	19780628				197831 B

Priority Applications (No Type Date): JP 76146977 A 19761207

Abstract (Basic): JP 53072836 A

The method comprises impregnating hair with the aq. soln. contg. the aromatic amine Ar-NH₂ (I), acid and ≥ 1 of Co salt, Fe salt, Mn salt, Cu salt and Cr salt, and exposing the hair to air for developing the colour. In (I) Ar is phenyl or tolyl opt. subst'd. with 1-3 gps. selected from hydroxyl gp., alkoxy gp., amino gp. and alkylamino gp.

Examples of (I) are 4-aminoresorcine, 4-aminocatechol, 2-aminohydroquinone, 2,4,6-triaminotoluene, 2,5-diamino-4-methoxyanisole, etc. The colour of hair obtd. depends upon the dye and the kind and amt. of the metallic salt.

The oxidation of the dye with air is accelerated by the metallic salt and acid.

Title Terms: HAIR; DYE; TREAT; AQUEOUS; SOLUTION; AROMATIC; AMINE; ORGANIC; ACID; METAL; SALT; COBALT; IRON

Derwent Class: D21; E24

International Patent Class (Additional): A61K-007/13

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All				Format
<input checked="" type="checkbox"/> Clear Selections	Print/Save Selected	Send Results	Display Selected	Free

© 2005 Dialog, a Thomson business

Best Available Copy

【物件名】

甲第6号証

甲第6号証

特許出願公開

特許日本国特許庁

公開特許公報

昭53-72836

51 Int. Cl.²

識別記号

52 日本分類

庁内整理番号

43 公開 昭和53年(1978)6月28日

A 61 K 7 13

31 C 4

2115-46

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

54 毛髪染色方法

72 発明者 吉田俊男

高槻市安満中の町21-12

21 特 願 昭51-146977

71 出 願 人 吉田俊男

22 出 願 昭51(1976)12月7日

高槻市安満中の町21-12

【添付書類】

4



275

明 細 書

1 発明の名称

毛髪染色方法

2 特許請求の範囲

次の一般式： $Ar-NR_2$ （式中のArは水酸基、アルコキシ基、アミノ基およびアルキルアミノ基から成る群から選ばれた1種以上の原子群2個または3個を核に結合したフェニルまたはトリル残基を示す。）により示される化合物、酸（無機酸または有機酸）およびコバルト塩、鉄塩、マンガン塩、銅塩およびクロム塩から成る群から選ばれた1種以上の金属塩を含む水溶液を毛髪に附着浸透させ、空气中に暴露することにより発色させる毛髪の染色方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は毛髪の染色方法に係る。さらに詳しくは変性された特定の酸化染料組成物の水溶液を毛髪に附着浸透させ、空气中に暴露することにより短時間の間に酸化発色させる方法に係る。

現在毛髪の染色法として酸化染料の水溶液を毛

髪に附着浸透させ過酸化水素、オゾンなどの酸化剤を使用して発色させることが行はれて居り、またパラミン等の酸化染料の水溶液またはこれに増粘剤、浸透剤等を加えた溶液を毛髪に塗布し空気酸化により発色させる方法も行はれている。前者の方法は美容師の手により注意深く行はれているが酸化剤による毛髪の損傷は避け難く、後者の方法は毛髪損傷のおそれはないが発色の遅いことが欠点である。

本発明人は核に結合した水酸基、アルコキシ基、アミノ基およびアルキルアミノ基の中から選ばれた1種以上の原子群を2個または3個をもつアニリンまたはトルイジンの誘導体の水溶液は過量の酸（有機酸または無機酸）およびコバルト、鉄、マンガン、銅およびクロム（3価）の塩から成る群の中から選ばれた1種以上の塩の共存下に空气中で長時間に渡り空気酸化を受け、褐色ないし黒色の多様な顔色に発色することを見出した。本発明はこの観察を基礎として短時間の空気酸化による毛髪染色法として突然に過するよう

その条件を定め発明を完成するに至ったものである。

本発明の目的は毛髪に特定組成の酸化染料水溶液を附着浸透させ空気中に酸素する方法により短時間の間に毛髪を褐色に染色する方法を提供することにある。さらに本発明の他の目的は空気による酸化の方法によって毛髪を褐色ないし黒色調のきわめて多様な色調に染色する方法を提供することにある。

本発明において使用する酸化染料は一般式：

$Ar-NH_2$ (式中 Ar は水酸基、アルコキシル基、アミノ基およびアルキルアミノ基から成る群から選ばれた1種以上の原子群2個または3個を核に結合したフェニルまたはトリル残基を示す。) により示される化合物であって具体的に4-アミノレゾルレン、4-アミノカテコール、2-アミノヒドロキノン、3-メトキシ-4-アミノフェノール、2-アミノ-4-メトキシフェノール、5-アミノ-4-メトキシフェノール、2,4-ジアミノフェノール、3,4-ジアミノフェ

-3-

リン、2,4-ジアミノジエチルアニリン、3,4-ジアミノモノメチルアニリン等である。これらの酸化染料はいずれも本発明の染色方法により毛髪を短時間の間に褐色に染色する。

本発明において染色液中に共存させる酸は無機酸および有機酸のいずれでもよく、酸は染色液中において空気酸化の触媒となる金属イオンが酸化染料の塩基性のために沈殿することを防止する役割を演ずるものである。元来酸化染料の酸化はアルカリ性側において速かに進行するが、前述のように酸化染料水溶液中に過量の酸および触媒の金属塩が存在する場合には、これらが共存しないアルカリ性水溶液よりも速に空気酸化が進行する。

本発明において染色液中に共存させる酸は塩酸、酢酸、リン酸、スルファミン酸、メチルスルホン酸、トルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、グリコール酸、乳酸、酒石酸、グルタミン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸などが適して居り、染色液中に共存させる量は酸化染料に対して0.1~2.0当量が適当

-5-

特開昭53-72836(2)

ノール、2,4-ジアミノアニソール、2,4-ジアミノフェネトール、2,5-ジアミノアニソール、2,5-ジアミノフェネトール、3,4-ジアミノアニソール、2-アミノ-5-ジエチルアミノフェノール、3-ジメチルアミノ-4-アミノフェノール、2-アミノ-4-メチル-5-エチルアミノフェノール、2-アミノ-4-メチル-5-アミノアニソール、2,4-ジアミノ-6-メチルアニソール、1,2,4-トリアミノベンゼン、2,4,6-トリアミノトルエン、2,4-ジアミノ-5-エトキシフェネトール、2,5-ジアミノ-4-メトキシアニソール、2,6-ジアミノ-4-メチルアニソール、2,4-ジアミノ-3-メトキシ-6-メチルアニソール、2-アミノ-4-ジメチルアミノフェノール、2-ジメチルアミノ-4-アミノフェノール、2,4-ジメトキシアニリン、2-メトキシ-4-アミノフェノール、2,4-ジアミノ-ジメチルアニリン、 $H-(2,4-ジアミノフェニル)$ ジエタノールアミン、2,4-ジアミノフェニルグ

-4-

である。

本発明人はコバルト、鉄、マンガン、銅およびクロム(Ⅱ)の塩類が過量の酸との共存下に水溶液中の前記酸化染料の空気による酸化を促進することを見出した。これらの金属塩類は過量の酸とともに酸化染料の水溶液1000ml.に対して金属としておおよそ0.002g.原子以上が存在する場合において顕著な空気酸化促進効果が観察される。この目的に適する金属塩はたとえ塩化コバルト($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)、臭化コバルト($CoBr_2 \cdot 6H_2O$)、硫酸コバルト($CoSO_4 \cdot 7H_2O$)、酢酸コバルト($Co(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)、酢酸コバルト($Co(CH_3COO)_2$)、塩化鉄(Ⅱ)($FeCl_2 \cdot 6H_2O$)、硫酸鉄(Ⅱ)($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、グルコン酸鉄($Fe(C_6H_7O_5)(CH_2OH)_4 \cdot COO)_2 \cdot 2H_2O$)、塩化マンガン($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)、硫酸マンガン($MnSO_4 \cdot H_2O$)、硫酸銅($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)、塩化銅($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)、塩化クロム(Ⅱ)($CrCl_2$)、硫酸クロム($Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)、酢

-6-








酸クロム ($\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) などがこの目的に適している。

これらの金属塩の共存は酸化染料溶液の空気による酸化発色を促進するが、一方金属塩の種類および量に応じて酸化染料の発色はその固有の色にそれぞれの金属に特有の色調が附加される。これによってこの種の酸化染料と上記各種の金属塩との使用によりきわめて多様な色調を得ることができる。

本発明において使用する芳香族アミン類、および上記の金属塩類を含む毛髪染色用水溶液に対して、必要に応じて粘度を与えるための増粘剤、染料の毛髪に対する浸透を促進するための界面活性剤などを附加し、また芳香を与えるため香料、低級アルコールなどを附加することができる。

増粘剤としてはポリヴィニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド等が使用に適し、脱泡剤はこの種の目的に使用される市販の界面活性剤たとえばアルキルナフタレンスルホン酸アルカリ、ジアルキルスルホ・コハク酸エ

-7-

金属塩 酸化染料ベース	Co	Fe	Mn	Cu	Cr
	黄褐	茶褐	黒茶	褐	褐
	茶褐	褐	褐	暗褐	褐
	黒褐	紫褐	暗褐	黒褐	黒褐
	褐	茶褐	暗褐	褐黒	黒褐
	暗褐	紅褐	暗褐	褐黒	黒褐
	黒	紫黒	黒	青黒	黒
	褐	茶褐	茶褐	黒褐	黒褐

- 9 -

特開昭53-72836(3)

ステル塩、硫酸化ヒマン油、ポリアルキレングリコール残基を含む非イオン性剤、ソルビタンと脂肪酸とのエステル類等が適している。

実施例 1

下表の酸化染料それぞれ0.04gモルおよびスルファミン酸0.02gモルを含む水溶液をそれぞれ1000mlに調製し、これらを5等分しそれぞれに硫酸コバルト、硫酸鉄(Ⅱ)、硫酸マンガ、硫酸銅または硫酸クロムをそれぞれ0.002gモルを添加して調製した染色液を漂白した毛髪に塗附して空気中に暴露し発色の速さと発色後の色調を観察した。

これらの試料はいずれも金属塩を加えないものに較べて発色速度が大である。下表に1時間後完全に発色したものを水洗したものの色調を示す。

これらの染色は石鹸洗、日光等に対してきわめて堅牢である。

-8-

実施例 2

2,4-ジアミノフェネトール30g、スルファミン酸10g、酢酸クロム(CH_3COO)₃Cr·H₂O)0.5g、硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)0.5g、ポリエチレングリコール10g、およびイグンエー180(第一工業製薬株式会社製品)10g、を冷水1.5lに溶解した溶液を綿目の細かい筒に浸して空気中で白髪を乾くと20~30分間で完全に黒色に染着する。

実施例 3

2,5-ジアミノ-4-メトキシアニソールの硫酸塩53g、無水酢酸ナトリウム20g、炭酸水素ナトリウム10g、硫酸コバルト(CoSO_4)0.3g、硫酸銅一鉄(FeSO_4)0.3g、ポリヴィニルアルコール40g、およびソルゲン-50(第一工業製薬株式会社製品)40gから成る粉末状混合物から10gを採取して冷水500mlに溶解し、この溶液を実施例2のような方法で灰色または白色の毛髪に空気中で適用すれば、これらの毛髪は短時間の間に褐黒色に染色され

-10-

-235-

特開昭53-72836(4)

る。

実施例 4

3-メトキシ-4-アミノフェノールの塩酸塩 29g.、2-アミノ-4-メチル-5-エチルアミノフェノールの硫酸塩 47g.、四ホウ酸ナトリウム 40g.、硫酸マンガン ($MnSO_4$) 0.5g.、硫酸コバルト ($CoSO_4$) 0.5g.、ポリヴィニルアルコール 50g. およびエバン-485 (第一工業製薬株式会社製品) 50g. から成る粉末状混合物から 10g. を採取し、これを冷水 500 ml. に溶解した溶液は実施例 2 のような空気酸化の方法により漂白された毛髪または白髪を短時間の間に暗褐色に染色する。

特許出願人 吉田俊男